VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

LIANŢI MINERALI

CONSIDERAȚII GENERALE ŞI CLASIFICARE

Lianții minerali sunt materiale naturale sau artificiale pulverulente, care, în amestec cu apa sau cu soluțiile unor săruri, formează o pastă plastică ce în timp se întăreşte, transformându-se într-un solid rigid (are aspect de piatră), cu rezistență mecanică mare.

Transformarea pastei plastice într-o piatră artificială este rezultatul unor procese fizico-chimice care au loc în urma interacțiunii liantului cu apa. Masa plastică rezultată inițial are capacitatea de a asigura legarea între ele a agregatelor materialelor granulare inerte (nisip, pietriş), conglomerându-le, sau a materialelor unitare (cărămizi, plăci, blocuri) în vederea obținerii diferitelor elemente de construcție.

Lianții pentru a putea fi utilizați cu succes la obținerea elementelor de construcții trebuie să posede următoarele proprietăți:

- **aderență mare pe suprafața materialelor pe care le leagă;**
- **întărirea se realizează într-un interval de timp relativ scurt;**
- **variațiile de volum după întărire sunt mici**, **ceea ce asigură stabilitate elementelor de construcții.**

Lianții minerali se pot clasifica conform schemei următoare:

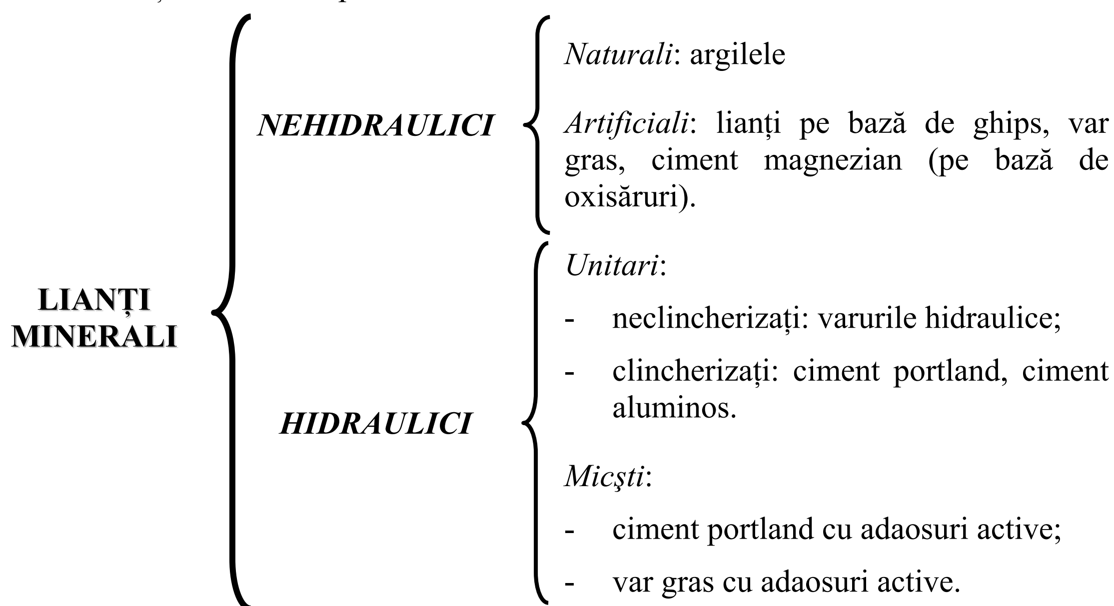


Fig. 1. Clasificarea lianților minerali

Lianții nehidraulici sau aerieni sunt lianții al căror amestec cu apa se întăreşte numai în mediu uscat, iar solidul rezultat nu rezistă acțiunii apei (nu posedă durabilitate la acțiunea apei). Aceşti lianți pot fi naturali sau artificiali.

Lianții hidraulici sunt lianții care posedă capacitatea de a se întări atât în mediu uscat, cât şi în mediu umed, solidul format fiind rezistent la acțiunea dizolvantă a apei, păstrându-şi forma exterioară. Pot fi unitari sau micşti.

Lianții unitari se obțin prin măcinarea unui singur produs de bază cu maximum 5% alte adaosuri.

Lianții micşti provin din lianți unitari, în care, la măcinare, se introduc diferite adaosuri active (zguri metalurgice, tufuri vulcanice, cenuşi de termocentrală), al căror conținut variază între 5% şi 85% din masa liantului.

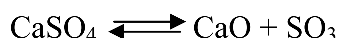
Lianții neclincherizați se obțin din amestecuri de materii prime, care se ard la o temperatură inferioară celei la care apar topiturile parțiale, astfel încât produsul ars rămâne poros. Reacțiile de formare a acestor lianți se produc în fază solidă.

Lianții clincherizați rezultă prin arderea amestecurilor de materii prime la temperaturile corespunzătoare apariției topiturilor parțiale. Răcindu-se, topitura se solidifică în porii produsului ars, conferindu-i o structură compactă, de clincher, porozitatea totală fiind sub 8%. Aceşti lianți se numesc cimenturi şi sunt formați din amestecuri complexe de silicați şi aluminați de calciu. Dacă în amestecul complex silicații de calciu se găsesc în proporția cea mai mare, atunci lianții se numesc **cimenturi portland sau silicioase**, iar dacă predomină aluminații de calciu, lianții se numesc **cimenturi aluminoase**.

LIANȚI NEHIDRAULICI

Lianți pe bază de gips-ipsosuri. Materia primă pentru fabricarea ipsosurilor este mineralul ghips, format din sulfat de calciu dihidratat, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Prin încălzirea progresivă gipsul pierde treptat apa de cristalizare, parcurgând următoarele etape de transformare:

- pierderea a 3/4 din apa de cristalizare, prin încălzirea la 95 ^{0}C – 150 ^{0}C, transformându-se în sulfat de calciu semihidratat (hemihidratat) ce face priză rapidă cu apa, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, care este componentul de bază al ipsosului de construcții şi de modelat;
- obținerea sulfatului de calciu anhidru. $CaSO_4$ (de asemenea, face priză rapidă cu apa), denumit anhidrit solubil (este foarte instabil, în prezența vaporilor de apă din aer se transformă în semihidrat), prin eliminarea apei de cristalizare reziduale în urma încălzirii între 150 ^{0}C şi 200 ^{0}C;
- obținerea unei varietăți mai stabile de anhidrit, denumit anhidrit insolubil sau “ipsos ars mort” (nu face priză cu apa decât în prezența activatorilor chimici), la peste 300 ^{0}C;
- disocierea termică a anhidritului insolubil, prin încălzirea peste 800 ^{0}C, conform reacției:



$$CaSO_4 \rightleftarrows CaO + SO_3$$

Prin încălzirea la temperaturi cuprinse între 800 ^{0}C şi 1200 ^{0}C se obține un amestec de anhidrit şi oxid de calciu. Prezența oxidului de calciu determină activarea anhidritului, care va reacționa cu apa reformând sulfatul de calciu dihidratat, priza fiind însă lentă.

Se poate concluziona că în funcție de temperatura la care se realizează încălzirea gipsului se obțin lianți diferiți, în care predomină un anumit compus.

Priza şi întărirea ipsosului. Ipsosul amestecat cu apa se hidratează atât în stare solidă, precum în cazul cristalelor buretoase, cât şi în stare dizolvată (în soluție), transformându-se în sulfat de calciu dihidratat, conform reacției:



$$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + 1,5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Dihidratul rezultat are o solubilitate în apă de cinci ori mai mică decât a semihidratului, motiv pentru care soluția sa apoasă se suprasaturează rapid. Din aceasta începe separarea dihidratului, inițial sub forma unor cristale aciculare mici, cu dimensiuni specifice particulelor coloidale (10^{-7} cm – 10^{-5} cm). Dimensiunea mică a cristalelor aciculare şi înconjurarea acestor cu pelicule de apă imprimă pastei o viscozitate mică (forțele de frecare interne fiind mici), ceea ce înseamnă o plasticitate mare şi implicit o lucrabilitate mare a pastei.

Cristalele aciculare de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ cresc însă destul de repede şi se împâslesc, mărind frecarea interioară şi implicit micşorând plasticitatea pastei, care devine rigidă. Transformarea pastei plastice într-un solid rigid, dar friabil (cu rezistență mecanică mică) se numeşte **priză**. Priza se măsoară în unități de timp şi se caracterizează *printr-un început şi un sfârşit de priză*, care se determină cu ajutorul aparatului Vicat.

La terminarea prizei există o masă de cristale aciculare împâslite, dar şi o cantitate destul de mare de soluție saturată de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ care micşorează coeziunea cristalelor. De aceea, rezistența mecanică a pastei de ipsos imediat după priză este mică.

Procesul care succede prizei este întărirea propriu-zisă, caracterizată prin creşterea rezistenței mecanice în timp, care tinde asimptotic spre o valoare specifică liantului, fiind datorată evaporării excesului de apă folosită la amestecare; evaporarea apei determină cristalizarea $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ dizolvat, noile cristale apărute sudând cristalele inițiale între ele. Cristalele aciculare inițial împâslite, prin sudare între ele, se transformă într-o *masă de cristale concrescute*, ceea ce sporeşte rezistența mecanică. Procesul de întărire continuă până la evaporarea completă a excesului de apă, care practic se realizează după 7 zile, când rezistența mecanică devine maximă.

Timpul de priză depinde de calitatea ipsosului, temperatura de ardere şi finețea de măcinare. În general ipsosul de construcții se caracterizează printr-o priză rapidă, începutul prizei apărând după 5 min – 10 min de la amestecarea cu apă, iar sfârşitul după cel mult 30 min, timp destul de mic pentru practică. De aceea, la prepararea pastei de ipsos, se introduc în cantități mici anumite substanțe chimice, care întârzie priza, denumite **întârzietori de priză**: boraxul ($Na_2B_4O_7$), laptele de var, $Ca(OH)_2$, zahărul,spirtul, cleiul de gelatină.

Caracteristicile ipsosului întărit. Procesul de întărire se produce cu o uşoară creştere de volum (cu aproximativ 1%), motiv pentru care pasta de ipsos umple bine toate detaliile formei în care se toarnă. După întărire volumul rămâne constant, proprietate apreciată la executarea tencuielilor, care prin uscare nu se vor fisura.

Întărirea ipsosului având loc în urma evaporării excesului de apă, deoarece la preparare se foloseşte totdeauna o cantitate de apă mai mare decât cea necesară hidratării, rezultă un solid poros (porozitatea atinge circa 50% din volumul total), ceea ce determină o rezistență mecanică modestă. În schimb, porozitatea mare conferă produselor din ipsos proprietățile de izolatori termici şi fonici.

Ipsosul întărit este solubil în apă, ceea ce determină degradarea treptată a produselor de ipsos folosite neprotejate într-un mediu umed. Îmbunătățirea comportării în prezența umidității se realizează fie prin folosirea unor adaosuri care micşorează porozitatea şi solubilitatea acestuia, fie prin tratamente superficiale de impermeabilizare. Rezultate bune s-au obținut prin adăugarea amestecului de ipsos şi apă de: leşie bisulfitică, zgură metalurgică măcinată, amestec de var sau ciment portland cu zgură de furnal, dextrină, polimeri organici (răşini melaminoformaldehidice, fenolformaldehidice şi ureoformaldehidice).

Pentru tratarea superficială a produselor din ipsos în scopul realizării unei pelicule impermeabile şi hidrofobe se folosesc: bitum, parafină, vopsele şi diferite răşini sintetice.

Domenii de utilizare a ipsosului de construcții şi de modelat. Ipsosul, nefiind un liant hidraulic, poate fi utilizat numai la execuția de lucrări interioare şi încăperi cu o umiditate relativă mai mică de 60%. Se foloseşte fie ca liant unitar, fie în amestec cu varul gras în diferite scopuri.

Elementele decorative interioare precum şi tiparele pentru industria ceramică sau pentru elemente decorative se realizează din ipsos de modelat.

Confecționarea elementelor prefabricate presupune folosirea fie a ipsosului simplu, fie a ipsosului în amestec cu diferite agregate uşoare: zgură metalurgică expandată, coji de orez, talaş şi rumeguş de lemn. Agregatele se introduc în amestec pentru a micşora densitatea produselor şi prețul acestora.

Prefabricatele din ipsos sunt întrebuințate la executarea pereților despărțitori neportanți. Dezavantajul pereților executați din elemente prefabricate din ipsos este că nu permit fixarea obiectelor tehnico-sanitare, dar se pot fixa instalațiile electrice.

Varul gras. Calcarul, cunoscut şi sub numele de piatră de var, reprezintă materia primă folosită la obținerea varului gras. Calcarul utilizat trebuie să conțină minimum 95% $CaCO_3$, restul fiind impurități mai ales de argilă şi nisip.

$CaCO_3$ poate fi descompus termic în CaO (var nestins) şi CO_2, conform reacției:



$$\mathbf{CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2;\ \Delta H^0_{298} = 145\,kJ/mol}$$

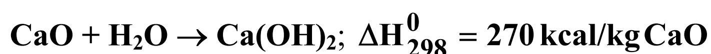
Gradul de disociere şi viteza de reacție depind de temperatura la care $CaCO_3$ este încălzit şi de gradul său de mărunțire (dispersare). La 600 ^{0}C disocierea este parțială şi are loc cu viteză mică. Prin creşterea temperaturii viteza de disociere creşte. Dacă este în stare fin divizată, disocierea completă se poate produce la temperaturi cuprinse între 850 ^{0}C şi 900 ^{0}C.

În practică descompunerea completă a $CaCO_3$, folosit în cuptoare sub formă de bulgări cu dimensiuni de 10 cm – 15 cm, şi cu viteză apreciabilă se realizează la temperaturi de 1100 ^{0}C – 1200 ^{0}C, varul obținut fiind poros. Se evită încălzirea la temperaturi mai mari, pentru ca oxidul de calciu să nu sufere o transformare polimorfă, devenind foarte compact. De asemenea, la temperaturi ridicate, impuritățile argiloase din calcar reacționează cu CaO formând aluminați, silicați şi feriți de calciu. Astfel, se obține un var supraars, care reacționează foarte lent cu apa şi provoacă defecte în tencuielile la care este utilizat.

Încălzirea la temperaturi prea mici determină obținerea unui var care conține şi carbonat de calciu nedisociat (disocierea este incompletă), care nu reacționează cu apa, ceea ce va duce la diminuarea plasticității pastei de var stins.

Arderea pietrei de var se realizează de obicei în cuptoare verticale, mai rar în cuptoare inelare sau rotative. Cuptoarele verticale pot fi: *cuptoare în care piatra de var se introduce amestecată cu combustibilul* şi *cuptoare cu focare separate, spațiul focarului găsindu-se în afara cuptorului*. Combustibilul folosit mai des este solid (cocs, antracit), dar se poate utiliza şi gaz de generator în amestec cu aerul.

Stingerea varului. Varul gras în bulgări scos din cuptor nu poate fi stocat prea mult timp, întrucât reacționează cu umiditatea şi CO_2 din aer, pulverizându-se şi pierzând din capacitatea sa liantă. De aceea, fie se macină, fie se supune *operației de stingere, care presupune tratarea sa cu apă, în urma căreia se produce hidratarea oxidului de calciu*. Reacția de hidratare a CaO se produce cu degajarea unei cantități mari de căldură şi cu o mărire semnificativă de volum (volumul creşte de 2 – 3 ori), fiind următoarea:



$$\mathbf{CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2;\ \Delta H^0_{298} = 270\,kcal/kg\,CaO}$$

Variația mare de volum care însoțeşte hidratarea CaO determină pulverizarea varului stins. În funcție de cantitatea de apă folosită pentru stingere, se obține *var stins în praf (hidratat în pulbere)* sau *var stins în pastă*.

Stingerea în praf se realizează când varul este tratat cu o cantitate limitată de apă (cu circa 35%), strict necesară obținerii hidroxidului de calciu sub formă de praf fin, conform stoichiometriei reacție de mai sus.

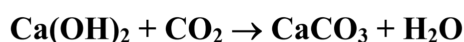
Stingerea în pastă presupune tratarea varului gras cu o cantitate excedentară de apă, care reprezintă 200% din masa oxidului de calciu care trebuie hidratat.

Întărirea varului gras. Varul se utilizează în construcții mai ale sub formă de mortar, adică în amestec cu nisip şi apă. Mortarele de var gras se aplică numai pe materiale de construcții poroase (de exemplu cărămizi). După aplicarea pe materialul poros, începe întărirea mortarului, ca rezultat a două procese distincte: un proces fizic şi un proces chimic.

Procesul fizic constă în eliminarea apei din mortar şi din gelul pastei de var, prin evaporare şi prin absorbție de către materialul poros, consecința fiind rigidizarea mortarului şi micşorarea volumului acestuia. Viteza procesului fizic este mare, ceea ce permite executarea zidăriilor în ritm rapid.

Micşorarea de volum a mortarului nu este proporțională cu cantitatea de apă absorbită de materialul poros, deoarece nisipul prezent în cantitate mare formează un schelet de rezistență. Consecința este că mortarul devine poros.

Procesul fizic este succedat de un proces chimic de lungă durată. Prin porii mortarului difuzează CO_2 din aer care determină carbonatarea hidroxidului de calciu, conform reacției:



$$\mathbf{Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O}$$

Procesul de carbonatare determină creşterea rezistenței mecanice şi a stabilității la apă. Carbonatarea nu se poate produce în absența porozității mortarului.

LIANȚI HIDRAULICI UNITARI

Mecanismul formării lianților hidraulici silicioşi

Lianții hidraulici silicioşi neclincherizați (varurile hidraulice) sau clincherizați (cimentul portland) se obțin prin arderea amestecurilor naturale sau artificiale de calcar şi argile, în anumite proporții, eventual cu diferite adaosuri de corecție.

În timpul arderii amestecului de materii prime se desfăşoară atât reacții în stare solidă cât şi reacții în topitură, însă cele în stare solidă au loc mai întâi. Componenții mineralogici care rezultă conferă acestor lianți caracterul hidraulic.

Procesele care au loc la arderea amestecului de calcar şi argilă sunt prezentate schematic în fig. 1.

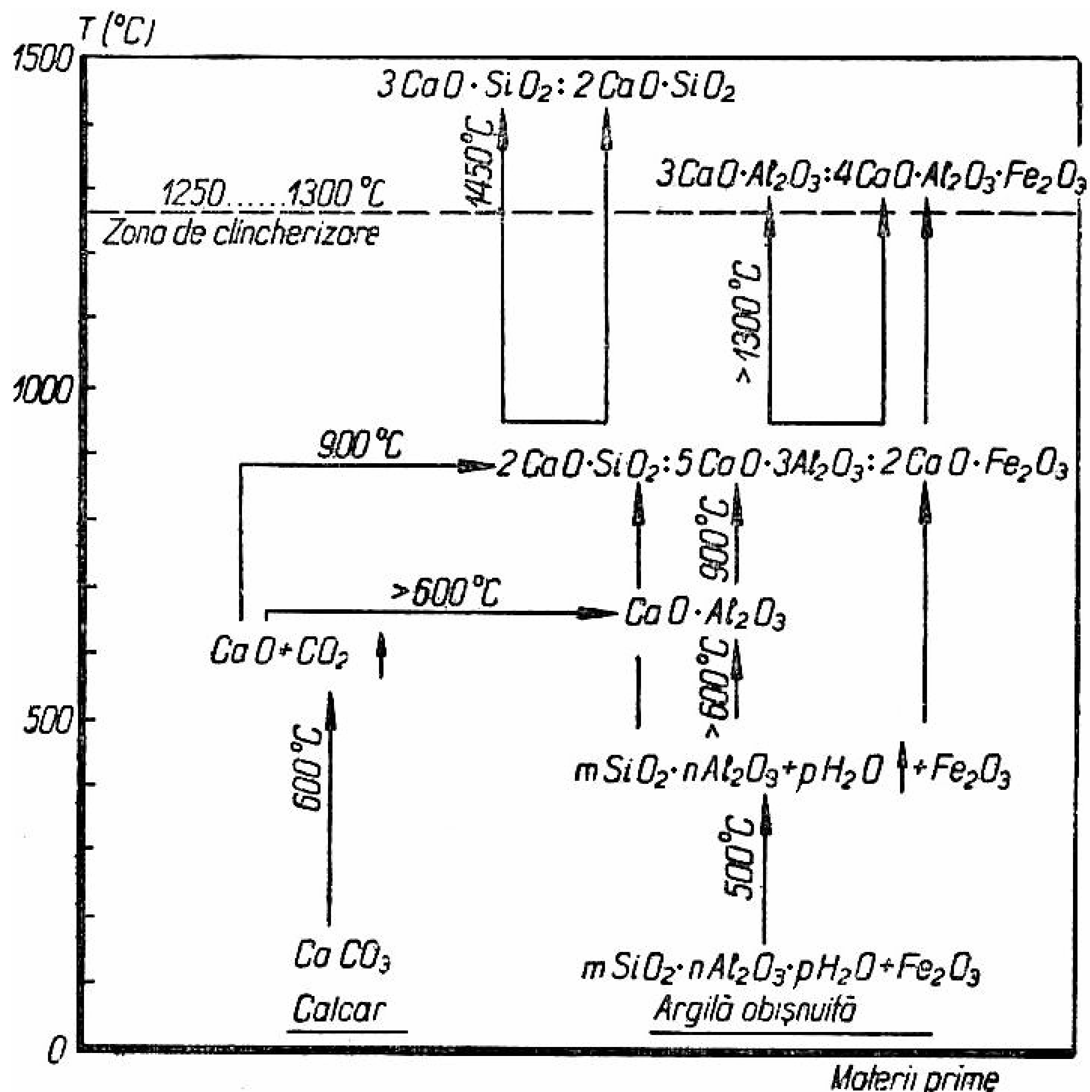


Fig. 1. Chimismul formării lianților hidraulici silicioşi

La temperaturi cuprinse între 110 ^{0}C şi 200 ^{0}C se produce eliminarea apei libere şi a substanțelor volatile. Între 450 ^{0}C şi 500 ^{0}C argila pierde apa de cristalizare, trecând într-o structură cvasistabilă, în care SiO_2 şi Al_2O_3 se găsesc în stare activată.

Încălzirea peste 600 ^0C determină descompunerea calcarului, care este mult accelerată de prezența SiO_2 şi Al_2O_3 activi din argilă; echilibrul reacției de disociere este deplasat spre dreapta, deoarece CaO este îndepărtat din sistem prin legarea sub formă de aluminați şi silicați de calciu. Primul component care se formează este aluminatul monocalcic, $CaO·Al_2O_3$. Pe la 900 ^0C reacționează şi SiO_2 formând silicatul dicalcic, $2CaO·SiO_2$ (notat C_2S), iar aluminatul monocalcic mai leagă oxid de calciu şi se transformă în trialuminat pentacalcic, $3Al_2O_3·5CaO$. În acelaşi timp, impuritățile Fe_2O_3 din argilă se combină cu CaO formând feritul dicalcic, $2CaO·Fe_2O_3$. Toate aceste reacții chimice se produc în fază solidă, fără apariția unei topituri, conducând în final la un material poros. Această situație se păstrează până la temperatura de 1250 ^0C – 1300 ^0C şi este caracteristică lianților hidraulici neclincherizați (varurilor hidraulice).

Încălzind peste 1300 ^0C, aluminații şi feriții de calciu încep să se topească, favorizând legarea chimică a unor noi cantități de CaO cu formarea aluminatului tricalcic, $3CaO·Al_2O_3$ (notat C_3A) şi a feritaluminatului tetracalcic, $4CaO·Al_2O_3$ Fe_2O_3 (notat C_4AF), cunoscut şi sub numele de brownmillerit. La 1450 ^0C, în fază lichidă, o parte din silicatul dicalcic reacționează cu CaO şi formează silicatul tricalcic, $3CaO·SiO_2$ (C_3S). Transformarea silicatului dicalcic nefiind completă, în produs se va găsi şi o cantitate din acest compus.

Compuşii care se formează la temperaturi mai mari de 1300 ^0C sunt caracteristici lianților hidraulici silicioşi clincherizați (cimentului portland). În lianții silicioşi clincherizați, compuşii chimici nu se găsesc ca atare, ci sub formă de soluții solide, în care, pe lângă substanța de bază, se găsesc dispersate în cantități mici diverse impurități ce modifică proprietățile compuşilor puri. De aceea, este mai rațională utilizarea noțiunii de componenți mineralogici.

Componenții mineralogici prezenți în cimentul portland sunt: *alitul, belitul, celitul I şi celitul II*. **Alitul**, cel mai valoros component al cimentului portland, este alcătuit din silicat tricalcic $3CaO·SiO_2$, care conține în soluție solidă aluminat tricalcic între 4% şi 7% şi alți oxizi în cantități mici (MgO, Cr_2O_3. La răcire bruscă, nu se descompune, ci rămâne ca atare în stare subrăcită, bogată în energie. De aceea, reacționează puternic cu apa.

Belitul este o soluție solidă de silicat dicalcic, $2CaO·SiO_2$, care conține diverse impurități de oxizi metalici, în special de fier, crom, mangan şi sodiu. Prin răcire bruscă rămâne stabil sub formă de α şi β $2CaO·SiO_2$. La răcire lentă se descompune în forma polimorfă (γ $2CaO·SiO_2$), lipsită de proprietăți hidraulice. Belitul în comparație cu alitul este mai sărac în energie şi reacționează mai lent cu apa.

Celitul I este o soluție solidă în care predomină $4CaO·Al_2O_3$ Fe_2O_3.

Celitul II corespunde soluțiilor solide în care predomină $3CaO·Al_2O_3$.

În produsul clincherizat, în afară de cei patru compuşi mineralogici menționați, mai există şi o fază sticloasă (amorfă), formată din topitura de aluminați care nu au avut timp să cristalizeze din cauza răcirii rapide. Această fază este bogată în energie şi reacționează cu apa.

Varurile hidraulice. Se obțin prin arderea unor amestecuri naturale de calcar şi argilă (între 6% şi 30%), de compoziții variabile, sub formă de bulgări în cuptoare verticale. Temperatura la care se realizează arderea se stabileşte în funcție de compoziția materiei prime (1000 ^{0}C – 1200 ^{0}C), astfel încât să nu se producă procesul de clincherizare. Amestecurile folosite au primit următoarele denumiri:

- calcare marnoase, având 6% - 12% argilă;
- marne calcaroase, conținând 12% - 24% argilă;
- marne, cu 245 – 30% argilă.

În cursul arderii se formează componenții mineralogici în care predomină C_2S, C_5A_3 şi C_2F ($A=Al_2O_3$, $C=CaO$, $F=Fe_2O_3$ $S=SiO_2$), precum şi oxid de calciu necombinat, dacă în materia primă a predominat calcarul.

După ardere, produsul obținut, cu excepția varului total hidraulic, este supus, înainte de măcinare, operației de stingere. Se foloseşte pentru stingere exact cantitatea de apă necesară hidratării oxidului de calciu necombinat existent în varul hidraulic, determinată din stoichiometria reacției de hidratare. Varul total hidraulic (cimentul roman), neavând în compoziția sa CaO necombinat, după ardere este trecut direct la măcinare.

Întărirea, proprietățile şi utilizările varurilor hidraulice. Procesul de întărire a varurilor hidraulice este condiționat de compoziția lor mineralogică; pe de o parte de existența unui component nehidraulic (CaO), iar pe de altă parte de prezența componenților hidraulici. Întărirea componentului nehidraulic se produce după mecanismul descris la varul gras.

Întărirea componenților hidraulici este consecința reacției cu apa a componenților mineralogici, în urma căreia se formează combinații hidratate (hidrosilicați, hidroaluminați şi hidroferiți de calciu) de natură gelică (coloidală) şi cristalină, care sunt insolubile în apă. Gelurile rezultate la hidratare în timp îmbătrânesc şi recristalizează.